

**PHOTOSENSITIVE FILM FOR FORMING RESIN SPACER****Publication number:** JP11174464**Publication date:** 1999-07-02**Inventor:** FURUBAYASHI HIROMI; YAMAZAKI HIROSHI; SAITO MANABU; TANIGAWA TADAHIRO**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD**Classification:****- international:** B32B27/30; G02F1/1339; C08F2/50; C09D4/00; B32B27/30; G02F1/13; C08F2/46; C09D4/00; (IPC1-7): C08F2/50; C09D4/00; G02F1/1339; B32B27/30**- european:****Application number:** JP19970343303 19971212**Priority number(s):** JP19970343303 19971212**Report a data error here****Abstract of JP11174464**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive film for forming resin spacers which allows easy formation of spacers having a uniform film thickness, is free of display unevenness by variation in the film thickness and further has high mechanical strength. **SOLUTION:** This film consists of a base film and a photosensitive resin layer having a film thickness of 1 to 10  $\mu\text{m}$  and is used for forming the resin spacers for liquid crystal displays. At this time, the photosensitive resin layer is formed to contain an org. high-polymer compd. having a carboxyl group and unsatd. double bonds and having an unsatd. double bond concn. of 4 to 10 mol.% and a mol.wt. of 20,000 to 300,000, a photopolymerizable compd. having at least two ethylenic unsatd. groups, a photopolymn. initiator and, if necessary, dyes or pigments and is developable by an aq. alkaline soln.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-174464

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
G 0 2 F 1/1339  
B 3 2 B 27/30  
// C 0 8 F 2/50  
C 0 9 D 4/00

識別記号

5 0 0

F I

G 0 2 F 1/1339

5 0 0

B 3 2 B 27/30

A

C 0 8 F 2/50

C 0 9 D 4/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-343303

(22) 出願日 平成9年(1997)12月12日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2丁目 1番 1号

(72) 発明者 古林 寛巳

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 山崎 宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 斉藤 学

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂スペーサー形成用感光性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 膜厚の均一なスペーサーを容易に形成でき、膜厚ばらつきによる表示むらがなく、更に、機械的強度が強い樹脂スペーサー形成用感光性フィルムを提供する。

【解決手段】 (a) 支持体フィルムと (b) 膜厚が1～10μmである感光性樹脂層とからなる液晶ディスプレイ用の樹脂スペーサーの形成に用いられる樹脂スペーサー形成用感光性フィルムにおいて (b) の感光性樹脂層を (A) カルボキシル基及び不飽和二重結合を有し、不飽和二重結合濃度が4～10mol%の分子量20,000～300,000の有機高分子化合物、(B) 少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び (D) 必要に応じて染料又は顔料を含有しアルカリ水溶液で現像可能なものとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 支持体フィルムと (b) 膜厚が 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である感光性樹脂層とからなる液晶ディスプレイ用の樹脂スペーサーの形成に用いられる樹脂スペーサー形成用感光性フィルムにおいて、(b) の感光性樹脂層が、(A) カルボキシル基及び不飽和二重結合を有し、不飽和二重結合濃度が 4 ~ 10 mol % の分子量 20,000 ~ 300,000 の有機高分子化合物、(B) 少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び (D) 必要に応じて染料又は顔料を含有しアルカリ水溶液で現像可能なものであることを特徴とする樹脂スペーサー形成用感光性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイの液晶を挟持する基板間隔を保持する樹脂スペーサーの形成に用いられる樹脂スペーサー形成用感光性フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶テレビ、液晶カラー表示のコンピューターなどが実用化されているが、これらの液晶表示装置は、透明電極を設けたガラス等の透明な基板間に 3 ~ 10  $\mu\text{m}$  程度の間隔を設けて、その間に液晶物質を封入し、電極間に印加した電圧により液晶物質を配向しその濃淡により表示する仕組みになっている。

【0003】前記基板の間隔は正確に保持しないと液晶層の厚さに差が発生し、色むらやコントラスト異常になる。したがって、前記基板の間隔を正確に保持するため、スペーサーと称される 3 ~ 10  $\mu\text{m}$  のガラス又は合成樹脂からなるビーズ粒子を散布させている。

【0004】このスペーサーを均一に散布させることは、かなり困難で、色むらのない表示装置を得る歩留まりの低下を招いている。そこで特開平 4-223443 号公報等に示されるように分散、投入にさまざまな工夫がなされている。これらの根本的な解決法として、カラーフィルターの着色パターンの中にブラックマトリックスを厚くし、スペーサーとする方法（特開昭 63-237032 号公報、特開平 3-184022 号公報、特開平 4-122914 号公報等）が提案されているが、ブラックマトリックスを塗布により形成するため、厚さ制御が困難となっている。また、着色パターンを重ねることにより、厚さを確保しスペーサーとすることも考えられている（特開昭 63-82405 号公報）が、やはり塗布により行われるため、膜厚管理が困難である。

【0005】また、着色パターンを作製する際に、ブラックマトリックス上にも着色パターンを塗布法により形成しスペーサーとすることも提案されている（特開昭 63-237032 号公報）が、前述と同様に均一な膜厚を得ることが困難である。

【0006】更に、前記の公報及び特開平 7-325298 号公報に記載される内容の樹脂ではブラックマトリックス及び着色パターン樹脂は機械的強度が不足しているため、液晶封入後に十分な強度がないことが問題になっている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来技術の問題を解消し、膜厚の均一なスペーサーを容易に形成でき、膜厚ばらつきによる表示むらがなく、更に、機械的強度が強い樹脂スペーサー形成用感光性フィルムを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(a) 支持体フィルムと (b) 膜厚が 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である感光性樹脂層とからなる液晶ディスプレイ用の樹脂スペーサーの形成に用いられる樹脂スペーサー形成用感光性フィルムにおいて、(b) の感光性樹脂層が、(A) カルボキシル基及び不飽和二重結合を有し、不飽和二重結合濃度が 4 ~ 10 mol % の分子量 20,000 ~ 300,000 の有機高分子化合物、(B) 少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び (D) 必要に応じて染料又は顔料を含有しアルカリ水溶液で現像可能なものであることを特徴とする樹脂スペーサー形成用感光性フィルムに関する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明における感光性フィルムの (a) 支持体フィルムには特に制限なく公知のものを使用できるが、通常、膜厚 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度のフィルムが用いられ、例えば、帝人製テトロンフィルム、デュボン社製マイラーフィルム等のポリエステルフィルムが好ましく用いられる。

【0010】また、感光性フィルムの (b) 感光性樹脂層の感光性樹脂は紫外線等の活性光線により露光され、アルカリ現像可能な樹脂であり、(A) カルボキシル基及び不飽和二重結合を有し、二重結合濃度が 4 ~ 10 mol % の分子量 20,000 ~ 300,000 の有機高分子化合物、(B) 少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤及び (D) 必要に応じて染料又は顔料を含有しアルカリ水溶液で現像可能なものが用いられる。

【0011】(A) カルボキシル基及び二重結合を有し、二重結合濃度が 4 ~ 10 mol % の分子量 20,000 ~ 300,000 の有機高分子化合物としては、カルボキシル基を有する有機高分子化合物に、公知のグリシジル基等のカルボキシル基と反応性を有する官能基及び不飽和二重結合を有するモノマーを反応させて得られる有機高分子化合物が好ましく用いられる。モノマーとしては、主にグリシジル（メタ）アクリル酸アルキルエステルを用いるが、例えば、グリシジル（メタ）アクリ

ル酸、グリシジル(メタ)アクリル酸メチル、グリシジル(メタ)アクリル酸エチル、グリシジル(メタ)アクリル酸ブチル、グリシジル(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が用いられる。

【0012】有機高分子化合物の二重結合濃度が4mol%未満では樹脂が硬度不足となり、10mol%を超えると樹脂がもろくなり、液晶封入後に割れることがある。ここで有機高分子化合物の二重結合濃度とは、有機高分子化合物を得るために用いられる全モノマーに対する、カルボキシル基と反応性を有する官能基及び不飽和二重結合を有するモノマーの割合(mol%)を意味する。

【0013】カルボキシル基を有する有機高分子化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステル((メタ)アクリル酸はアクリル酸又はメタクリル酸を意味する。以下同じ)と(メタ)アクリル酸との共重合体、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体等が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸ジメチルエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ベンジルメタクリレート、ビニルトルエン等が挙げられる。更に(メタ)アクリル酸を共重成分として含むテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸等のポリエステル、ブタジエンとアクリロニトリルの共重合体、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース等も用いることができる。

【0014】カルボキシル基及び二重結合を有する有機高分子化合物の分子量が20,000未満では感光性樹脂層の流動性及び粘着力が顕著に増大し、透明支持体フィルムとの密着力が強くなりすぎるため感光性樹脂層と透明支持体フィルムの界面で剥離しやすくなる傾向があり、また、現像液への溶解性が極端に増大するため、露光後の感光性樹脂層の耐現像液性の低下が激しく、レジストとして使用できなくなる傾向にある。分子量が300,000を超えると、感光性樹脂層の流動性及び粘着力が顕著に低下し、ラミネート時に基板へ張り付かない、又はフィルムを基板サイズに切断する際、感光性樹脂層の微小な切断くずが出やすくなり、周辺装置の汚れの原因になるなどの問題が生ずる傾向がある。なお、この分子量はGPC法で測定し標準ポリスチレン検量線を

用いて換算した重量平均分子量を意味する。

【0015】(A)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して好ましくは40~85重量部、より好ましくは40~75重量部である。この配合量が40重量部未満では塗膜性が不十分となり、85重量部を超えると硬化物の膜特性が低下する傾向がある。

【0016】(B)少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート((メタ)アクリレートはメタクリレート又はアクリレートを意味する、以下同じ)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等)、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等)、多価カルボン酸(無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物( $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)とのエステル化合物、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル((メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートと2価アルコールと(メタ)アクリル酸ヒドロキシモノエステルとを反応させて得られるウレタンジアクリレート化合物、2, 2-ビス(4-メタクリロキシボリエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。これらの化合物は2種以上用いてもよい。

【0017】(B)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して好ましくは15~60重量部であり、より好ましくは25~60重量部である。この配合量が15重量部未満では光感度が不十分で硬化物の膜特性が低下し、60重量部を超えると塗膜性が不十分となる傾向がある。

【0018】(C)光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン、2-( $o$ -クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-( $o$ -クロロフェニル)-4, 5-ジ( $m$ -メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-( $o$ -フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール

二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体等、*s*-トリアジン、2,4-トリクロロメチル(4-メトキシナフチル)-6-トリアジン、2-(1,3-ベンゾジオキシ-5-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン等が用いられるがこれに限定されることはない。また、これらの光重合開始剤は2種以上用いてもよい。

【0019】更に、フィルム化した感光性樹脂層の紫外線透過率は解像度向上及び現像後の残存膜厚量を調整するため、0.5~20%になるように調整することが好ましい。紫外線透過率が20%を超えると基板表面が鏡面状になっているため、基板表面の光反射が大きく、現像後の解像度が低下し、また、現像後の残存膜厚量の低化が著しい傾向がある。0.5%未満では紫外線透過率が低すぎるため、感光性樹脂層表面を通過し、底部に到達する紫外線量が不足し、感光性樹脂層底部の光硬化が不十分となり、そのため感光性樹脂層と基板表面が密着不良となる傾向がある。(C)成分の配合量は紫外線透過率を調整できる範囲であればよく、特に限定されないが、好ましくは、(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して好ましくは0.1~10重量部である。

【0020】(D)成分の必要に応じて用いられる染料又は顔料としては、マラカイトグリーン染料等の公知の着色剤が使用でき、感光性樹脂層の成分、特にカルボキシル基及び不飽和二重結合を有する分子量20,000~300,000の有機高分子化合物又は少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物に対する相溶性、目標とする色相、光透過性等を考慮して選択される。

【0021】(D)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対して好ましくは0.01~35重量部である。この配合量が0.01重量部未満では着色が不十分となり、35重量部を超えると光透過率が低下する傾向がある。これら染料及び顔料は目標とする色層に対し適切な量を配合する。

【0022】その他、感光性樹脂層には、シランカップリング剤、熱重合性成分安定剤、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂等を含有しても構わない。

【0023】(b)感光性樹脂層の膜厚は1~10 $\mu$ mであり、好ましくは3~10 $\mu$ mである。膜厚が1 $\mu$ m未満では塗膜性が不十分となり、抜けすじ及び膜厚むらが発生する。10 $\mu$ mを超えると露光・現像後の解像度

が低下する、コストアップになる等の問題がある。

【0024】感光性樹脂層の保護のため、(b)感光性樹脂層の上に(c)保護フィルムを用いることが好ましい。この(c)保護フィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、離型処理ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、無延伸ポリプロピレンフィルム、2軸延伸ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、高平滑ポリエチレンフィルム等が用いられるが、その厚みは、5~50 $\mu$ mであることが好ましく、5 $\mu$ m未満では取扱性に劣る傾向にあり、50 $\mu$ mを超えると、コストアップとなる傾向にある。特に、本発明で用いられる保護フィルムの表面粗さは0.1 $\mu$ m以下が望ましい。保護フィルムの表面粗さは感光層が薄膜化するに伴い大いに影響する。保護フィルムの表面粗さが0.1 $\mu$ mを超えると、感光性樹脂層が保護フィルムの表面粗さ(微少な凹凸)に押されて、ピンホール等の欠陥が発生することがある。

【0025】本発明の樹脂スペーサー形成用感光性フィルムは、支持体フィルムのプラスチックフィルム面上に感光性樹脂をロールコート、コンマコート、グラビアコート、マイクログラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、スロットダイコート、バーコートなどで塗布し乾燥後、保護フィルムを積層し感光性フィルムを得る。

【0026】本発明の樹脂スペーサー形成用感光性フィルムを用いた樹脂スペーサーは次のようにして製造される。

【0027】まず必要に応じてこの基板を加熱(60~150 $^{\circ}$ C、3~30分間)した後又は加熱なしで、その基板上に感光性フィルムの保護フィルムを剥がしながら感光性樹脂層をラミネート(貼合わせ)し、感光性樹脂層の表面の支持体フィルムを剥離せず又は剥離した後、感光性樹脂層上に所定パターンのネガマスクを乗せて露光する。この際、感光性樹脂層をラミネートした基板表面と上記ネガマスクが接触、非接触いずれの状態でもよい。次いで未露光部分が現像液で現像され、更に必要に応じて150~200 $^{\circ}$ Cで15~45分アフターベークする。

【0028】露光工程において支持体フィルムを剥離しない通常露光方式と、剥離する空気雰囲気露光のいずれの方法を用いてもよい。特にパターンのライン精度を向上させるには後者の方法を用いることが望ましい。

【0029】ラミネート工程は、一般にホットロールと呼ばれる加熱可能なロール又はヒートシューと呼ばれる加熱用ジャケットとラミネートロールと呼ばれるロールにより、感光性樹脂層を加熱し軟化しながら行う。

【0030】露光工程は、一般に専用の露光機があり、接触又は非接触型のものを用いて行う。ランプとしては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものを

用いることができる。この際使用する露光機は散乱光線露光機、平行光線露光機、プロキシミティ露光機、ステッパー、及びレーザー露光などを用いるがこれに限定しない。

【0031】更に、アフターベークはバッチ式又は連続式いずれの乾燥機等の熱源により行われ、また、IR炉などを用いることができるが、これらに限定するものではない。

【0032】上記これらの工法においてラミネート後、露光後、現像後に、薬液処理及び電気的処理の工法が必要に応じて加わって行ってもよい。

【0033】現像方法は、ディップ法、スプレー法等が挙げられ、高解像度化には高圧スプレー法が最適である。現像液は、アルカリ現像型現像液が用いられ、一般的には好ましくは0.05～2重量%の炭酸ナトリウム水溶液又は0.1～2重量%のほう砂水溶液が用いられる。また、現像液はアルカリ性であれば無機アルカリ、有機アルカリいずれでもよく、特に限定されない。特に、感光性樹脂層の膜厚が10μm以下なので、0.1～0.5重量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いると解像度・密着性が良好となる。濃度が0.05重量%未満ではアルカリ濃度の減少が早すぎて量産ラインの対応性が悪い。2重量%を超えるとアルカリ濃度が高すぎるため、密着性が低下する傾向がある。感光性樹脂層の溶解量が増大するに伴い、現像液が発泡する場合は汎用の消泡剤を少量添加してもよい。消泡剤はプリント配線板製造時のエッチングレジスト、めっきレジスト、ソルダレジスト等に一般に使用されている感光性レジスト用のものが使用できる。

#### \*【0034】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】実施例1～4、比較例1～3

支持体フィルム（ポリエステルフィルム、厚さ20μm）の面上に表1及び表2（表中の配合量は重量部を示す）に示す感光性樹脂層の溶液をコンマコートで塗布し、80℃の熱風対流式乾燥機で約5分間乾燥し、所定膜厚（6μm）の感光性樹脂層を設けた。更に保護フィルム（ポリエチレンフィルム、厚さ28μm）を張り合わせ、感光性フィルムを得る。この感光性フィルムの保護フィルムを剥がしながら、感光性樹脂層をガラス基板上にロール温度110℃、ロール圧6×10<sup>5</sup>Pa、速度5.0m/分でラミネート（日立エーアイシー（株）製A-60型オートカットラミネータ）した。次いで、ポリエステルフィルムを除去し、所定のパターンをネガマスクを通してプロキシミティ露光機（日立電子エンジニアリング（株）製）で40mJ/cm<sup>2</sup>で露光した後、0.15重量%の炭酸ナトリウム水溶液（23℃）で20秒スプレー現像して未露光部を除去し、図1及び図2に示す形状のパターンを作製した。これら評価結果を表3に示す。図1は液晶表示装置の断面図であり、図2は液晶表示装置の表面図である。1は樹脂スペーサー、2は保護膜、3は透明電極、4は着色画素部、5はブラックマトリックス、6はガラス基板である。図2中のRは赤色画素、Gは緑色画素、Bは青色画素を示す。

【0036】

【表1】

	ワニス	V-1
(A)	メタクリル酸メチル/メタクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン (53:18:9:10、重量比) の共重合体にグリシジルメタクリレートを加した有機高分子化合物	60
(B)	ビスフェノール系メタクリレートモノマー BPE-500 (新中村化学工業社製モノマー)	10
	トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート/シクロヘキサンジメタール/2-ヒドロキシエチルアクリレート=2:1:2 (モル比) 付加物	20
	プロピレングリコールアクリレート APG-400 (新中村化学工業社製モノマー)	20
(C)	1,7-ビス (9-アクリジニル) ヘプタン	1.0
	N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.3
(D)	マラカイトグリーン染料 MKG (大阪有機化学工業 (株))	0.05
	メチルエチルケトン	200

表1、(A)の有機高分子のグリシジルメタクリレート付加濃度を表2に示す。

【0037】

【表2】

サンプル	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
(A)の有機高分子化合物のグリシジルメタクリレート付加量 (mol%)	0	3	5	7	9	10	11

評価結果

【0038】

\*【表3】

\*

	実施例				比較例		
フィルム	1	2	3	4	1	2	3
感光性樹脂層	A-3	A-4	A-5	A-6	A-1	A-2	A-7
(A)の有機高分子化合物のグリシジルメタクリレート付加量 (mol%)	5	7	9	10	0	3	11
レジスト強度 (kg/cm <sup>2</sup> )*1	44	50	62	75	25	35	76
液晶封入後のスペーサー割れの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
スペーサー保持性	OK	OK	OK	OK	NG	NG	OK

\*1：島津微小硬度試験機で測定

【0039】

【発明の効果】本発明のスペーサー形成用感光性フィルムにより、これまでスペーサー材料を分散していたものや、塗布及びフォトリソ工程で作製していたもので問題になっていた、基板間の間隔の不均一がなくなり、色むらやコントラストの不均一がなくなり、高品位、高強度の液晶ディスプレイを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

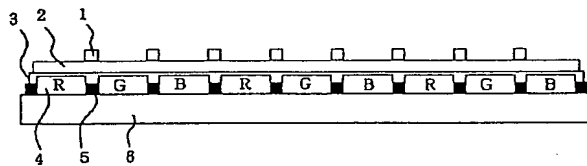
※【図1】液晶表示装置の断面図。

【図2】液晶表示装置の表面図。

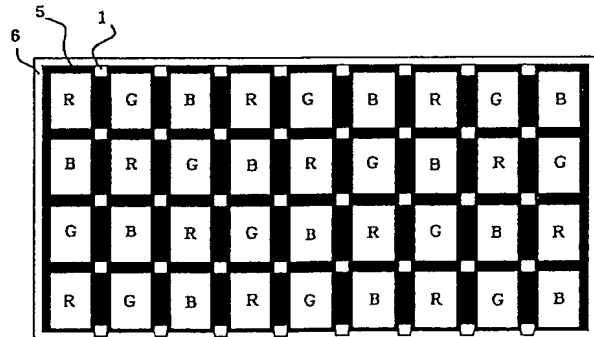
【符号の説明】

- 1 樹脂スペーサー
- 2 保護膜
- 3 透明電極
- 4 着色画素部
- 5 ブラックマトリックス
- ※ 6 ガラス基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 谷川 直裕

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-174464

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339  
B32B 27/30  
// C08F 2/50  
C09D 4/00

(21)Application number : 09-343303

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1997

(72)Inventor : FURUBAYASHI HIROMI  
YAMAZAKI HIROSHI  
SAITO MANABU  
TANIGAWA TADAHIRO

## (54) PHOTSENSITIVE FILM FOR FORMING RESIN SPACER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive film for forming resin spacers which allows easy formation of spacers having a uniform film thickness, is free of display unevenness by variation in the film thickness and further has high mechanical strength.

SOLUTION: This film consists of a base film and a photosensitive resin layer having a film thickness of 1 to 10  $\mu\text{m}$  and is used for forming the resin spacers for liquid crystal displays. At this time, the photosensitive resin layer is formed to contain an org. high-polymer compd. having a carboxyl group and unsatd. double bonds and having an unsatd. double bond concn. of 4 to 10 mol.% and a mol.wt. of 20,000 to 300,000, a photopolymerizable compd. having at least two ethylenic unsatd. groups, a photopolymn. initiator and, if necessary, dyes or pigments and is developable by an aq. alkaline soln.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) In the photographic sensitive film for resin spacer formation used for formation of the resin spacer for liquid crystal displays which consists of a base material film and a photopolymer layer whose (b) thickness is 1-10 micrometers The photopolymer layer of (b) has the (A) carboxyl group and a partial saturation double bond. The organic high molecular compound of the molecular weight 20,000-300,000 whose partial saturation double bond concentration is 4-10-mol%, (B) Photographic sensitive film for resin spacer formation which contains a color or a pigment if needed [ of having at least two ethylene nature partial saturation radicals / the photopolymerization nature compound, (C) photopolymerization initiator, and if needed / (D) ], and is characterized by development being possible in an alkali water solution.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## \* NOTICES \*

JPO and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photographic sensitive film for resin spacer formation used for formation of the resin spacer holding substrate spacing which pinches the liquid crystal of a liquid crystal display.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the computer of a liquid crystal television and liquid crystal color display etc. is put in practical use, these liquid crystal displays prepare spacing of about 3-10 micrometers among transparent substrates, such as glass which prepared the transparent electrode, enclose the liquid crystal matter between them, and have become the structure which displays the liquid crystal matter by the shade of orientation *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. with the electrical potential difference impressed to inter-electrode.

[0003] If spacing of said substrate is not held correctly, a difference will occur in the thickness of a liquid crystal layer, and it will become an irregular color and the abnormalities in contrast. Therefore, in order to hold spacing of said substrate correctly, the bead particle which consists of the 3-10-micrometer glass or synthetic resin called a spacer is made to sprinkle.

[0004] It is quite difficult to make homogeneity sprinkle this spacer, and it has caused the fall of the yield which obtains a display without an irregular color. Then, various devices are made by distribution and injection as shown in JP.4-223443.A etc. Although the approaches (JP.63-237032.A, JP.3-184022.A, JP.4-122914.A, etc.) of thickening a black matrix between the coloring patterns of a color filter, and making it into a spacer as these fundamental solution are proposed, thickness control is difficult in order to form a black matrix by spreading, moreover, securing thickness and considering as a spacer is also considered by piling up a coloring pattern — \*\*\* (JP.83-82405.A) — since it is too performed by spreading, thickness management is difficult.

[0005] moreover, in case a coloring pattern is produced, forming a coloring pattern by the applying method also on a black matrix, and considering as a spacer is also proposed — \*\*\* (JP.83-237032.A) — it is difficult to obtain uniform thickness like the above-mentioned.

[0006] Furthermore, by the resin of the contents indicated by an aforementioned official report and aforementioned JP.7-325298.A, since a black matrix and coloring pattern resin run short of mechanical strengths, it has been a problem that there is no reinforcement sufficient after liquid crystal enclosure.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the problem of the above mentioned conventional technique, can form the uniform spacer of thickness easily, does not have the display unevenness by thickness dispersion, and aims at offering the photographic sensitive film for resin spacer formation with a still stronger mechanical strength.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention is set to the photographic sensitive film for resin spacer formation used for formation of the resin spacer for liquid crystal displays which consists of (a) base material film and a photopolymer layer whose (b) thickness is 1-10

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/06/27

— exfoliating — \*\*\*\*\* — since there is an inclination and the solubility to a developer increases extremely, the fall of the developer-proof nature of the photopolymer layer after exposure is intense, and is in the inclination it becomes impossible to use as a resist. When molecular weight exceeds 300,000, the fluidity of a photopolymer layer and adhesion decline notably, and do not stick to a substrate at the time of a lamination, or in case a film is cut in substrate size, it becomes easy to come out of the minute cutting waste of a photopolymer layer, and there is an inclination which problems, such as becoming the cause of the dirt of a peripheral device, produce. In addition, this molecular weight means the weight average molecular weight which measured by the GPC method and was converted using the standard polystyrene calibration curve.

[0015] (A) the loadings of a component — the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component — receiving — desirable — 40 - 85 weight section — it is 40 - 75 weight section more preferably. When these loadings become inadequate [ under 40 weight sections / paint film nature ] and exceed 85 weight sections, there is an inclination for the film property of a hardened material to fall.

[0016] (B) As a photopolymerization nature compound which has at least two ethylene nature partial saturation radicals for example, the compound (propylene GURIKORUJI (meta) acrylate — ) which adds alpha and beta-unsaturated carboxylic acid to polyhydric alcohol, and is obtained TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate (meta) (acrylate means methacrylate or acrylate) Below The same TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, the compound (a trimethylolpropane-triglycidyl-ether thoria chestnut rate —) which dipentaerythritol hexa (meta) acrylate etc. adds alpha and beta-unsaturated carboxylic acid to a glycidyl group content compound, and is obtained Bisphenol A diglycidyl ETERTUJI (meta) acrylate etc., An ester compound with the compounds (beta-hydroxyethyl (meta) acrylate etc.) which have multiple-valued carboxylic acids (phthalic anhydride etc.), a hydroxyl group, and an ethylene nature partial saturation radical, (Meta) the alkyl ester (meta) (a methyl acrylate —) of an acrylic acid An ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), etc., (Meta) An urethane diacrylate compound, 2,2-bis(4-methacryloxyphenyl)propane, etc. which trimethylhexamethylene diisocyanate, dihydric alcohol, and acrylic-acid (meta) hydroxy monomer are made to react, and are obtained are mentioned. Two or more sorts of these compounds may be used.

[0017] (B) The loadings of a component are 15 - 60 weight section preferably to the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component, and are 25 - 60 weight section more preferably. Under 15 weight sections of photosensitivity are [ these loadings ] inadequate, the film property of a hardened material falls, and when 60 weight sections are exceeded, there is an inclination which becomes inadequate [ paint film nature ].

[0018] As a photopolymerization initiator, for example (C) A benzophenone, 4, and 4'-dimethylamino benzophenone (Michler's ketone), A 4 and 4'-diethylamino benzophenone, a 4-methoxy-4'-dimethylamino benzophenone, Aromatic ketone, such as 2-ethyl anthraquinone and a phenanthrene quinone, Benzoin, such as benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, and benzoin phenyl ether, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-JI (m-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-fluoro phenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(p-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(p-methoxyphenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(p-methyl mercapto phenyl)-4 and 5-diphenyl imidazole dimer, 4, 5-thiorie real imidazole dimer, etc., s-triazine, 2, 4 TORIKURORO methyl (4-methoxy naphthyl)-6-triazine, Although a 2-(1, 3-benzodioxo-5-IRU)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 1, and 7-bis(9-acridinyl) heptane etc. is used, it is not limited to this. Moreover, two or more sorts of these photopolymerization initiators may be used.

[0019] Furthermore, as for the ultraviolet-rays permeability of the film-sized photopolymer layer, it is desirable to adjust so that it may become 0.5 - 20% in order to adjust the amount of residual thickness after the improvement in resolution, and development. Since the substrate front face has become mirror plane-like if ultraviolet-rays permeability exceeds 20%, the light reflex on the front face of a substrate is large, and the resolution after development falls, and there is an

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/06/27

micrometers. The photopolymer layer of (b) has the (A) carboxyl group and a partial saturation double bond. The organic high molecular compound of the molecular weight 20,000-300,000 whose partial saturation double bond concentration is 4-10-mol%. (B) It is related with the photographic sensitive film for resin spacer formation which contains a color or a pigment if needed [ of having at least two ethylene nature partial saturation radicals / the photopolymerization nature compound, (C) photopolymerization initiator, and if needed / (D) ], and is characterized by development being possible in an alkali water solution.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Although the well-known thing which has a limit [ be nothing ] can be especially used for (a) base material film of the photographic sensitive film in this invention, the film of about 10-50 micrometers of thickness is used, for example, polyester film, such as the Teijin Dacron film and the Du Pont Mylar film, is usually used preferably.

[0010] Moreover, the photopolymer of (b) photopolymer layer of a photographic sensitive film is exposed with activity beams of light, such as ultraviolet rays. Are resin in which alkali development is possible, and it has the (A) carboxyl group and a partial saturation double bond. The organic high molecular compound of the molecular weight 20,000-300,000 whose double bond concentration is 4-10-mol%. (B) A color or a pigment is contained if needed [ of having at least two ethylene nature partial saturation radicals / the photopolymerization nature compound, (C) photopolymerization initiator, and if needed / (D) ], and the thing in which development is possible is used in an alkali water solution.

[0011] (A) It has a carboxyl group and a double bond, and the organic high molecular compound with which double bond concentration makes the monomer which has carboxyl groups, such as a well-known glycidyl group, the functional group which has reactivity, and a partial saturation double bond react to the organic high molecular compound which has a carboxyl group as an organic high molecular compound of the 4-10-mol molecular weight 20,000-300,000 it is [ molecular weight % ], and is obtained is used preferably. As a monomer, although glycidyl (meta) acrylate, acrylic acid alkyl ester is mainly used, a glycidyl (meta) acrylic acid, a glycidyl (meta) methyl acrylate, a glycidyl (meta) ethyl acrylate, glycidyl (meta) butyl acrylate, glycidyl (meta) 2-ethylhexyl acrylate, etc. are used, for example.

[0012] When the double bond concentration of an organic high molecular compound becomes insufficient [ resin / a degree of hardness ] less than [ 4mol% ] and ten-mol% is exceeded, resin may become weak and it may be divided after liquid crystal enclosure. The double bond concentration of an organic high molecular compound means the rate (mol%) of the monomer which has the carboxyl group, the functional group which has reactivity, and partial saturation double bond to all the monomers used in order to obtain an organic high molecular compound here.

[0013] As an organic high molecular compound which has a carboxyl group, it is acrylic-acid alkyl ester (meta) (an acrylic acid means an acrylic acid or a methacrylic acid), for example (meta). The copolymer of being the same, and a copolymer with an acrylic acid (meta), acrylic-acid (meta) alkyl ester and an acrylic acid (meta), these and the vinyl monomer that may be copolymerized etc. is mentioned below. (Meta) As acrylic-acid alkyl ester, a methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), etc. are mentioned, for example (meta). Moreover, as acrylic-acid (meta) alkyl ester, an acrylic acid (meta), these, and a vinyl monomer that may be copolymerized, acrylic-acid (meta) dimethyl ethyl, acrylic-acid (meta) tetrahydrofurfuryl, 2 and 2, 2-trifluoroethyl (meta) acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propyl (meta) acrylate, acrylamide, acetone acrylamide, styrene, benzyl methacrylate, vinyltoluene, etc. are mentioned. Furthermore (meta), the copolymer of polyester, such as a terephthalic acid which contains an acrylic acid as a copolymerization component, isophthalic acid, and a sebacic acid, a butadiene, and acrylonitrile, cellulose acetate, cellulose acetate butylate, methyl cellulose, ethyl cellulose, etc. can be used.

[0014] Since the fluidity of a photopolymer layer and adhesion increase [ the molecular weight of the organic high molecular compound which has a carboxyl group and a double bond ] notably less than by 20,000 and the adhesion force with a transparent base material film becomes strong too much — the interface of a photopolymer layer and a transparent base material film

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/06/27

inclination for low-izing of the amount of residual thickness after development to be remarkable. At less than 0.5%, since ultraviolet-rays permeability is too low, there is an inclination to pass through a photopolymer layer front face, for the amounts of ultraviolet rays which reach a pars basilaris ossis occipitalis to run short, and for the photo-curing of a photopolymer layer pars basilaris ossis occipitalis to become inadequate, therefore it to become poor sticking a photopolymer layer and a substrate front face. (C) That the loadings of a component should just be the range which can adjust ultraviolet-rays permeability, although not limited especially, it is 0.1 - 10 weight section preferably to the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component.

[0020] (D) As the color or pigment used if needed for a component, well-known coloring agents, such as the Malachite Green color, can be used, and it is chosen in consideration of the compatibility over the photopolymerization nature compound which has the organic high molecular compound of molecular weight 20,000-300,000 or at least two ethylene nature partial saturation radicals which have the component especially carboxyl group, and partial saturation double bond of a photopolymer layer, a target hue, light transmission nature, etc.

[0021] (D) The loadings of a component are 0.01 - 35 weight section preferably to the total amount 100 weight section of the (A) component and the (B) component. When it becomes inadequate [ under the 0.01 weight section ] coloring these loadings and they exceed 35 weight sections, there is an inclination for light transmittance to fall. These colors and a pigment blend a suitable amount to a target pigmented layer.

[0022] In addition, in a photopolymer layer, thermosetting resin, such as a silane coupling agent, a thermal polymerization nature component stabilizer, and melamine resin, etc. may be contained.

[0023] (b) The thickness of a photopolymer layer is 1-10 micrometers, and is 3-10 micrometers preferably. Thickness becomes insufficient [ less than 1 micrometer / paint film nature ], and omission \*\*\* and thickness unevenness occur. When it exceeds 10 micrometers, there are problems, such as that the resolution after exposure / development falls and becoming a cost rise.

[0024] It is desirable to use (c) protection film on (b) photopolymer layer because of protection of a photopolymer layer. As this (c) protection film, although polyester film, mold release processing polyester film, a polyolefine film, a non-extended polypropylene film, a biaxial extension polypropylene film, a polyethylene film, a high smooth polyethylene film, etc. are used, that thickness is in the inclination used as a cost rise, for example, when it is desirable, and it is in the inclination which is inferior to handling nature in less than 5 micrometers that it is 5-50 micrometers and it exceeds 50 micrometers. Especially the surface roughness of the protection film used by this invention has desirable 0.1 micrometers or less. A sensitization layer follows the surface roughness of a protection film on thin-film-izing, and it greatly influences. When the surface roughness of a protection film exceeds 0.1 micrometers, a photopolymer layer is pushed on the surface roughness (very small irregularity) of a protection film, and the defect of a pinhole etc. may occur.

[0025] The photographic sensitive film for resin spacer formation of this invention applies a photopolymer on the plastic film side of a base material film by a roll coater, comma coater, gravure coater, micro gravure coater, the air knife coater, die coater, slot die coater, bar coater, etc., after desiccation, carries out the laminating of the protection film, and obtains a photographic sensitive film.

[0026] The resin spacer using the photographic sensitive film for resin spacer formation of this invention is manufactured as follows.

[0027] The rear stirrup which heated this substrate if needed first (for 60-150 degrees C and 3 - 30 minutes) laminates a photopolymer layer, removing the protection film of a photographic sensitive film on that substrate (lamination), and after it exfoliates or exfoliates the base material film of the front face of a photopolymer layer, it puts and exposes the negative mask of a predetermined pattern without heating on a photopolymer layer, under the present circumstances, the substrate front face and the above-mentioned negative mask which laminated the photopolymer layer — contact and non-contact — in which condition is sufficient.

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/06/27

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Subsequently, a part for an unexposed part is developed with a developer, and carries out after-bake at 150-200 degrees C for 15 to 45 minutes if needed further.

[0028] Which approach of the air ambient atmosphere exposure which does not exfoliate a base material film in an exposure process and which usually exfoliates with an exposure method may be used. It is desirable to use the latter approach especially to raise the Rhine precision of a pattern.

[0029] A lamination process is performed heating a photopolymer layer and softening with the roll called the jacket for heating called the roll which can be heated or heat shoe generally called a heated roll, and a lamination roll.

[0030] Generally an exposure process has the exposure machine of dedication, and is performed using the thing of contact or a non-contact mold. As a lamp, what emits effectively the ultraviolet rays of a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, etc. can be used. Under the present circumstances, although the exposure machine to be used uses a scattered-light line exposure machine, a parallel-ray exposure machine, a pro squeak tee exposure machine, a stepper, laser exposure, etc., it is not limited to this.

[0031] Furthermore, after-bake — a batch type or continuous system — although it is performed by the heat source of which dryer etc. and IR furnace etc. can be used, it does not limit to these.

[0032] the above — in the method of construction of these, the method of construction of drug solution processing and electrical treatment may carry out by being added if needed after a lamination, exposure, and development.

[0033] A dip method, a spray method, etc. are mentioned and the development approach has the optimal high-pressure spray method to high-resolution-izing. An alkali development mold developer is used and, generally, as for a developer, 0.05 - 2% of the weight of a sodium-carbonate water solution or the way sand water solution of 0.1 - 2% of the weight is used preferably, moreover — if a developer is alkalinity — inorganic alkali and organic alkali — any are sufficient and it is not limited especially. Especially, since the thickness of a photopolymer layer is 10 micrometers or less, if 0.1 - 0.5% of the weight of a sodium-carbonate water solution is used, resolution and adhesion will become good. At less than 0.05 % of the weight, reduction of alkali concentration has too early concentration, and the correspondence nature of mass-production Rhine is bad. Since alkali concentration is too high when it exceeds 2 % of the weight, there is an inclination for adhesion to fall. The amount of dissolutions of a photopolymer layer follows on increasing, and when a developer foams, little addition of the general-purpose defoaming agent may be carried out. A defoaming agent can use the thing for photosensitive resists currently generally used for the etching resist at the time of printed wired board manufacture, plating resist, solder resist, etc.

[0034] [Example] Next, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited to this.

[0035] The solution of the photopolymer layer shown in Table 1 and 2 (the loadings of front Naka show the weight section) was applied by comma coater on the field of examples 1-4, the example 1 of a comparison - 3 base-material film (20 micrometers in polyester film, thickness), it dried for about 5 minutes with the 80-degree C hot blast convection-current type dryer, and the photopolymer layer of predetermined thickness (6 micrometers) was prepared. Furthermore, lamination and a photographic sensitive film are obtained for a protection film (28 micrometers in a polyethylene film, thickness). The photopolymer layer was laminated on the glass substrate by part for 5.0m/in the roll temperature of 110 degrees C, the roll pressure of 6x105Pa, and rate, removing the protection film of this photographic sensitive film (A[ by Hitachi AIC, Inc. ]-60 mold automatic-cut-off laminator). Subsequently, after removing polyester film and exposing by 40 mJ/cm<sup>2</sup> with a pro squeak tee exposure machine (Hitachi Electronics Engineering make) through the negative mask of a predetermined pattern, spray development was carried out for 20 seconds in 0.15% of the weight of the sodium-carbonate water solution (23 degrees C), the unexposed part was removed, and the pattern of the configuration shown in drawing 1 and

drawing 2 was produced. These evaluation result is shown in Table 3. Drawing 1 is the sectional view of a liquid crystal display, and drawing 2 is the surface Fig. of a liquid crystal display. For a protective coat and 3, as for a coloring picture element part and 5, a transparent electrode and 4 are [ 1 / a resin SU \*\*sir and 2 / a black matrix and 6 ] glass substrates. In R in drawing 2, a red pixel and G show a green pixel and B shows a blue pixel.

[0036]

[Table 1]

	ウニス	V-1
(A) メタクリル樹脂/メタクリル樹脂/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン (53:18:9:10、重量比) の共重合体にグリシジルメタクリレートと付加した有機高分子化合物	60	
ビスフェノール系リネアクリレートモノマー-BPE-500 (新中村化学工業社製モノマー)	10	
トリメチルヘキサメチレンジグリシジレート/シクロヘキサジメタノール/2-ヒドロキシエチルアクリレート=2:1:2 (モル比) 付加物	20	
プロピレングリコールアクリレート APG-400 (新中村化学工業社製モノマー)	20	
(C) 1,7-ビス (9-アクリロニル) ヘプタン	1.0	
N,N'-ネオトラエチル-4,4'-ニフアミノベンゾフェノン	0.5	
(D) フラカイトグリーン染料 MKG (大阪有機化学工業 (株))	0.05	
メチルエチルケトン	200	

The glycidyl methacrylate addition concentration of Table 1 and the organic giant molecule of (A) is shown in Table 2.

[0037]

[Table 2]

サンプル	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
(A) の有機高分子化合物のグリシジルメタクリレート付加量 (mol %)	0	3	5	7	9	10	11

Evaluation result [0038]

[Table 3]

	実施例				比較例		
フィルム	1	2	3	4	1	2	3
透光率 (%)	A-3	A-4	A-5	A-6	A-1	A-2	A-7
(A) の有機高分子化合物のグリシジルメタクリレート付加量 (mol %)	5	7	9	10	0	3	11
レジスト強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	44	50	62	75	25	35	78
被膜層入浴のスピーサー材の付着	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
スピーサー保持性	OK	OK	OK	OK	NG	NG	OK

\*1: It is measurement [0039] with the Shimadzu microhardness tester.

[Effect of the Invention] With the photographic sensitive film for spacer formation of this invention, the uniformity of spacing between substrates which was producing at what was distributing the spacer ingredient until now, and spreading and a FOTORISO process, is a thing and had become a problem is lost, the uniformity of an irregular color or contrast is lost, and the liquid crystal display of high definition and high intensity can be manufactured.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of a liquid crystal display.

[Drawing 2] The surface Fig. of a liquid crystal display.

[Description of Notations]

- 1 Resin Spacer
- 2 Protective Coat
- 3 Transparent Electrode
- 4 Coloring Picture Element Part
- 5 Black Matrix
- 6 Glass Substrate

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**